

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-206442

(43)Date of publication of application : 08.08.1995

(51)Int.Cl.

C01G 25/00

(21)Application number : 06-005996

(71)Applicant : TOKYO OHKA KOGYO CO LTD

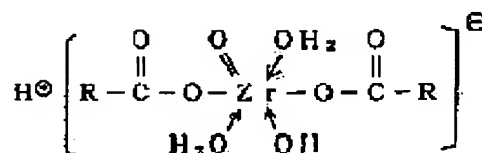
(22)Date of filing : 24.01.1994

(72)Inventor : HASHIMOTO AKIRA

(54) COATING SOLUTION FOR FORMING MULTIPLE OXIDE OF ZIRCONIUM AND ITS PRODUCTION**(57)Abstract:**

PURPOSE: To obtain a coating soln. easily forming a multiple oxide of zirconium by uniformly dissolving diacylated zirconic acid hydrate and soluble salts of metals constituting the multiple oxide and other than zirconium.

CONSTITUTION: Diacylated zirconic acid hydrate (A) represented by the formula (where R is lower alkyl) and soluble salts (B) of metals (e.g. alkali metals, alkaline earth metals, Al, Si, Ti, Bi and Pb) constituting a multiple oxide of zirconium to be formed and other than zirconium are uniformly dissolved in a solvent such as water, alcohol, ketone or ether. The amt. of the component B used is 0.1-5equivs. per 1equiv. of zirconium. A soluble polymer (C) may further be dissolved by 1-100 pts.wt. per 100 pts.wt., in total, of the components A, B. The objective coating soln. is obtd.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-206442

(43)公開日 平成7年(1995)8月8日

(51)Int.Cl.⁸

C O I G 25/00

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 7 頁)

(21)出願番号

特願平6-5996

(22)出願日

平成6年(1994)1月24日

(71)出願人 000220239

東京応化工業株式会社

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地

(72)発明者 橋本 晃

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東

京応化工業株式会社内

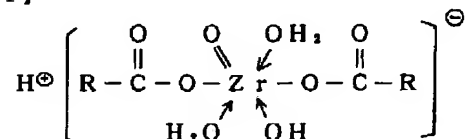
(74)代理人 弁理士 阿形 明 (外1名)

(54)【発明の名称】 ジルコニウム系複合酸化物形成用塗布液及びその製造方法

(57)【要約】

【構成】 (A) ジアシレートジルコニウム酸水和物、
例えば一般式

【化1】



(式中のRは低級アルキル基)で表わされる化合物と、
(B) ジルコニウム系複合酸化物を構成するジルコニウム以外の金属の可溶性塩及び、場合により(C)可溶性ポリマーを均一に溶解した溶液から成るジルコニウム系複合酸化物形成用塗布液とその製造方法である。

【効果】 従来調製困難であった、ジルコニウム系複合酸化物被膜形成用塗布液を安定した状態のものとして提供することができる。この塗布液は、クラックのない均一な被膜を基板上に形成しうる。

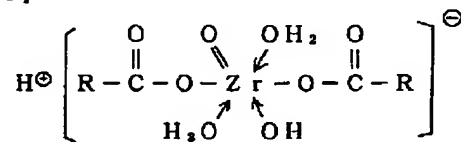
【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ジアシレートジルコニウム酸水和物と、(B) ジルコニウム系複合酸化物を構成するジルコニウム以外の金属の可溶性塩とを均一に溶解した溶液から成るジルコニウム系複合酸化物形成用塗布液。

【請求項2】 (A) ジアシレートジルコニウム酸水和物と、(B) ジルコニウム系複合酸化物を構成するジルコニウム以外の金属の可溶性塩と、(C) 可溶性ポリマーとを均一に溶解した溶液から成るジルコニウム系複合酸化物形成用塗布液。

【請求項3】 (A) 成分のジアシレートジルコニウム酸水和物が、一般式

【化1】



(式中のRは低級アルキル基である) で表わされる化合物である請求項1又は2記載のジルコニウム系複合酸化物形成用塗布液。

【請求項4】 (B) 成分中のジルコニウム以外の金属がアルカリ金属、アルカリ土類金属、Al、Si、Ti、Bi、Pb、La、Cu、Ni、Y、Ce、Mo、W、Fe、Ge及びZnの中から選ばれた少なくとも1種の金属である請求項1、2又は3記載のジルコニウム系複合酸化物形成用塗布液。

【請求項5】 一般式

$\text{Zr}(\text{OR}')_4$

(式中のR'はアルキル基であって、4個のR'はたがいに異なっているも同一でもよい) で表わされるテトラアルコキシジルコニウム又はその錯体化合物に、溶媒の存在下又は不存在下で、一般式

$\text{R}-\text{COOH}$

(式中のRは低級アルキル基である) で表わされるカルボン酸を反応させたのち、さらに水を付加させ、次いでこの反応生成物と、ジルコニウム系複合酸化物を構成するジルコニウム以外の金属の可溶性塩とを溶媒の存在下で混合することを特徴とするジルコニウム系複合酸化物形成用塗布液の製造方法。

【請求項6】 一般式

$\text{Zr}(\text{OR}')_4$

(式中のR'はアルキル基であって、4個のR'はたがいに異なっているも同一でもよい) で表わされるテトラアルコキシジルコニウム又はその錯体化合物に、溶媒の存在下又は不存在下で、一般式

$\text{R}-\text{COOH}$

(式中のRは低級アルキル基である) で表わされるカルボン酸を反応させたのち、さらに水を付加させ、次いでこの反応生成物と、ジルコニウム系複合酸化物を構成す

るジルコニウム以外の金属の可溶性塩と、可溶性ポリマーとを溶媒の存在下で混合することを特徴とするジルコニウム系複合酸化物形成用塗布液の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、複合金属酸化物被膜を形成するための、安定な塗布液及びその製造方法に関するものである。さらに詳しくいえば、本発明は、ケイ素、ガラス、セラミックス、金属などの基板上に、絶縁性、誘電性、圧電性、焦電性、電歪、電気光学的性質を示す複合金属酸化物被膜を形成するのに用いられる安定な塗布液及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】電子部品、半導体素子、光学材料等において、絶縁膜、誘電体被膜、圧電体被膜、焦電体被膜、電気光学的被膜、半導体メモリーのキャパシタ、金属酸化物高温超電導被膜などを形成するため、スパッタ法、CVD法、ゾル-ゲル塗布法、MOD法、レーザーアブレーション法、水熱電気化学法等が用いられ、また種々の塗布液が知られている。

【0003】これらの被膜形成法の中で、ゾル-ゲル塗布法は、量産性、コスト低減化、複合金属酸化物被膜中の化学量論的コントロールの容易性の点で優れているので注目されている。この方法により、PZT被膜[Pb(Zr, Ti)O₃系被膜]やPLZT被膜[(Pb, La)(Zr, Ti)O₃系被膜]を形成させるのに用いる塗布液を製造するには、Zr(OR)₄やTi(OR)₄などの金属アルコキシドと酢酸鉛や酢酸ランタンなどの酢酸金属塩とをアルコール系溶媒中で脱エステル化反応させながら、メタロキサン結合を有する前駆体化合物を形成させ、次いでこれを加水分解させることによって行われる[R. Gurkovich外1、「Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites」、第152ページ(1984年)、同「J. Mater. Sci.」、第20巻、第4479ページ(1985年)]。

【0004】このように、金属アルコキシドと酢酸金属塩との反応を利用するには、酢酸金属塩をアルコール系溶媒に溶解させる必要がある。しかしながら、BaTiO₃、SrTiO₃、(Ba, Sr)TiO₃、Bi₂TiO₅、(Bi, Pb)(Ni, Ti)O₃系被膜を形成させる場合は、原料化合物がアルコール系溶媒への溶解性を欠くため、この方法を用いることができない。

【0005】一方、PZT系酸化被膜を形成させる場合に、高級脂肪酸のBa、Sr塩すなわち金属セッケンを用い、これをテトラアルコキシチタンのようなチタン化合物とともに親油性溶媒中に溶解して塗布することが行われているが[「ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス(J. Appl. Phys.)」、第70巻、

第4号、第2290～2298ページ（1991年）]、これを用いて得られる塗膜は、その中の高級脂肪酸が占める割合が大きいため、焼成時における収縮率が大きく、密度の低下、膜圧の減少をもたらす上に、蒸留しにくい純粋なものにすることがむずかしく、実用的な方法とはいえない。

【0006】また、2種以上の金属アルコキシドをアルコール溶媒中で還流させて複合アルコキシドを含む溶液を形成させ塗布する方法も知られているが[「第10回強誘電体応用会議、講演予稿集」、第55～56ページ]、アルカリ土類金属のアルコキシドを用いる場合には、アルコールに対する溶解度が小さく、生成した溶液の安定性、再現性が不良であって、実用的でない。これらの欠点を改善するために、ジェタノール変性を行うことも試みられているが、得られた溶液が空気中の二酸化炭素を吸収して、不溶性の炭酸塩を析出したり、塗布液をアルカリ性とするため焼成に際して高温を必要とするという欠点を伴う上に、結晶形成が不十分になるという欠点もある。

【0007】さらに、チタン酸バリウム繊維の製造に際して、酢酸バリウムの酢酸溶液に、テトラアルコキシチタンを加え、加水分解する方法も知られているが[「ジャーナル・オブ・マテリアル・サイエンス（J. Mater. Sci.）」、第25巻、第3922～3929ページ（1990年）]、酢酸ストロンチウムは酢酸に対して難溶であるので、ストロンチウムを含む被膜を形成する場合には利用できないし、また酢酸を溶媒とする方法は一般に生産量や作業環境の点に問題があり、工業的方法としては不適当とされている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、これまで適当な塗布液がなく、塗膜法により形成させることができなかったジルコニウムと各種金属との複合酸化物を、容易に形成しうる、保存安定性が良好な塗布液を提供することを目的としてなされたものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、複合金属酸化物被膜形成用の塗布液を開発するために鋭意研究を重ね、先にテトラアルコキシチタンやその誘導体が乳酸により親水化されること及び多くの金属の酢酸塩や硝酸塩が乳酸に可溶であることに着目し、乳酸を媒質とするチタン系複合酸化物被膜形成用塗布液を提案した。

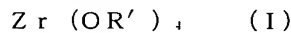
【0010】この塗布液を用いると、塗膜焼成後[ABO₃]型のペロブスカイト系複合酸化物が形成されるが、上記の乳酸を用いる方法は、この酸化物のBサイトを構成する金属がチタンの場合には利用しうるが、ジルコニウムの場合には、ゲル化や沈殿生成を伴うので、BaZrO₃、SrZrO₃、(Pb, Ba)ZrO₃、(Pb, Ba)(Zr, Ti)O₃のようなジルコニウム系複合酸化物被膜を形成するための塗布液に対して

は用いることができなかった。

【0011】そこで、さらにジルコニウム化合物の可溶性について研究を続けた結果、テトラアルコキシジルコニウム又はその錯体化合物に、低級脂肪酸及び水を作用させて得られるジアシレートジルコニウム酸水和物が水溶性を有し、他の金属の酢酸塩及び硝酸塩のような水溶性塩と水性媒質中でよく混和しうることを見出し、この知見に基づいて、本発明をなすに至った。

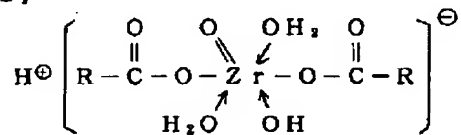
【0012】すなわち、本発明は、(A)ジアシレートジルコニウム酸水和物と、(B)ジルコニウム系複合酸化物を構成するジルコニウム以外の金属の可溶性塩及び場合により(C)可溶性ポリマーとを均一に溶解した溶液から成るジルコニウム系複合酸化物形成用塗布液を提供するものである。

【0013】前記ジアシレートジルコニウム酸水和物は、例えば一般式



(式中のR'は低級アルキル基であって、4個のR'はたがいにより異なるものでよい)で表わされるテトラアルコキシジルコニウム又はその錯体化合物に、酢酸、プロピオン酸、酪酸のような低級脂肪酸を反応させたのち、水を付加させることによって製造することができる。本発明においては、この完全水和物と同様に部分水和物を用いることができるが、特に

【化2】



(式中のRは低級アルキル基である)で表わされる化合物が好適に用いられる。

【0014】この一般式(1)で表わされるテトラアルコキシジルコニウムの例としては、テトラメトキシジルコニウム、テトラエトキシジルコニウム、テトラプロポキシジルコニウム、テトラブトキシジルコニウム、テトラペントキシジルコニウム、テトラヘキソキシジルコニウム、トリメトキシエトキシジルコニウム、ジメトキシジエトキシジルコニウム、ジメトキシジプロポキシジルコニウム、ジエトキシジプロポキシジルコニウム、トリエトキシブトキシジルコニウム、ジエトキシジブトキシジルコニウムなどを挙げることができる。これらは、単独で用いてもよいし、また2種以上混合して用いてもよい。

【0015】ジアシレートジルコニウム酸水和物は、上記のテトラアルコキシジルコニウム1モル当り、少なくとも1モル好ましくは2～4モルの酢酸を反応させたのち、さらにその生成物に、その中のジルコニウム1当量当り、少なくとも1モル好ましくは2～4モルの水を用いさせることにより得ることができる。

【0016】上記のテトラアルコキシジルコニウムと酢酸との反応の代わりに、可溶性の金属酢酸塩、例えば酢酸鉛、酢酸バリウム、酢酸ランタン、酢酸亜鉛などを、酢酸の供給源として用い反応させることもできる。このようにすると、ジルコニウムと複合させる他の金属も同時に供給されるので有利である。

【0017】テトラアルコキシジルコニウムと酢酸又は金属酢酸塩との反応は、溶媒の存在下で行うこともできる。この際の溶媒としては、例えばアルコール類、ケトン類、ジエチレングリコールモノアルキルエーテル類などの水混和性溶媒が用いられる。

【0018】また、本発明の塗布液では、上記のテトラアルコキシジルコニウムの代わりに、テトラアルコキシジルコニウムとβ-ジケトン化合物又は多価アルコール化合物を反応させて得られるテトラアルコキシジルコニウムの錯体化合物を用いることもできる。

【0019】この場合、使用されるテトラアルコキシジルコニウムは、上記と同様のものが挙げられる。また、β-ジケトン化合物としては、例えばアセチルアセトン、トリフルオロアセチルアセトン、ヘキサフルオロアセチルアセトン、ベンゾイルアセトン、ベンゾイルトリフルオロアセトン、ジベンゾイルメタン、アセト酢酸メチルエステル、アセト酢酸エチルエステル、アセト酢酸ブチルエステルなどが挙げられる。これらは単独でも、また2種以上混合して用いてもよい。このβ-ジケトン化合物として好ましいものは、アセト酢酸メチルエステル、アセト酢酸エチルエステル、アセト酢酸ブチルエステルである。また、多価アルコール化合物としては、例えばエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキシレングリコール、オクチレングリコール、グリセリン、グリセリルアセテート、グリセリルモノブチレート、トリメチロールプロパン、グリセリルモノアクリレート、グリセリルモノメタクリレートなどを挙げることができる。これらの多価アルコール化合物は単独でも、2種以上混合して用いてもよい。

【0020】テトラアルコキシジルコニウムの錯体化合物は、上記したテトラアルコキシジルコニウム1モルに対し、上記したβ-ジケトン化合物又は多価アルコール化合物を1~2モルの割合で反応させたものが好ましく使用できる。そして、この反応は有機溶媒中で行ってもよく、またテトラアルコキシジルコニウムを有機溶媒中に溶解して得られた溶液にβ-ジケトン化合物又は多価アルコール化合物を添加して反応させてもよい。

【0021】次に、本発明において用いる、ジルコニウム系複合酸化物を構成するジルコニウム以外の金属としてはアルカリ金属、アルカリ土類金属、Al、Si、Ti、Bi、Pb、La、Cu、Ni、Y、Ce、Mo、W、Fe、Ge、Znなどがある。

【0022】これらの金属は、可溶性塩の形で用いられ

るが、このような可溶性塩としては、上記金属の有機カルボン酸塩や硝酸塩を使用することができ、例えばBa(CH₃COO)₂nH₂O、La(CH₃COO)₃nH₂O、Pb(CH₃COO)₂nH₂O、Li(CH₃COO)nH₂O、Zn(CH₃COO)₂nH₂O、Sr(CH₃COO)₂nH₂O、Y(CH₃COO)₃nH₂O、Mg(CH₃COO)₂nH₂Oなどの有機カルボン酸塩、Ba(NO₃)₂nH₂O、La(NO₃)₃nH₂O、Pb(NO₃)₂nH₂O、Li(NO₃)nH₂O、Mg(NO₃)₂nH₂O、Sr(NO₃)₂nH₂O、Zn(NO₃)₂nH₂O、Y(NO₃)₃nH₂Oなどの硝酸塩が好適に使用される。これらの可溶性塩は、単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。

【0023】本発明の塗布液が混合系の場合、(A)成分と(B)成分との使用割合は、所望の複合金属酸化物中の各金属の原子比に応じて定められるが、通常、ジルコニウム1当量当たり、それ以外の金属の合計量0.1~5当量好ましくは0.2~3当量の範囲内で選ばれる。

【0024】本発明の塗布液は、(A)成分と(B)成分とを所定の割合で適当な溶媒中に溶解するか、(A)成分を含む溶液に(B)成分を加え溶解させるか、

(A)成分を、(B)成分の存在下で形成させ、その反応生成物を適当な溶媒で希釈するか、あるいは(A)成分を含む溶液と(B)成分を含む溶液を別々に調製しておき、両者を混合することにより製造することができる。

【0025】本発明の溶媒としては、水、アルコール類、多価アルコール類、ケトン類、β-ジケトン類、エーテル類などが好ましい。このアルコール類としては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、乳酸メチル、乳酸エチルなどが、多価アルコールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキシレングリコールなどが、ケトン類としては、アセトン、メチルエチルケトン、ジアセトンアルコールなどが、β-ジケトン類としては、アセチルアセトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、C-メチル-アセチルアセトン、マロン酸エステルなどが、エーテル類としては、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、テトラヒドロフラ

ン、ジオキサンなどを挙げることができる。これらの溶剤は単独で用いてもよいし、2種以上混合して用いてもよい。

【0026】本発明においては、所望に応じ、これらの成分に加えて、厚膜性の塗膜の形成を容易にするために、さらに(C)成分として可溶性特にアルコール可溶性のポリマーを配合することができる。このような可溶性ポリマーとしては、その分子構造中に水酸基を有するもの、例えば部分けん化したポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ホルマール樹脂、ブチラール樹脂、アセタール樹脂、セルロース、ポリグリセリンなど、あるいは2-ヒドロキシメチルアクリレート、2-ヒドロキシメチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシブチルメタクリレートなどの水酸基をもつモノマーの単独重合体及び共重合体を挙げることができる。そのほか、ポリビニルピロリドンのような可溶性ポリマーも用いることができる。

【0027】これらの可溶性ポリマーは、塗布液中に含まれる(A)成分と(B)成分の合計量100重量部当り1~100重量部の範囲内で配合される。この量が1重量部未満のものでは、1回の塗布で厚膜の塗膜を形成することが困難になるし、100重量部よりも多くなると、形成されるジルコニウム系複合酸化物の物性が若干低下する傾向があるので、実用上10~40重量部の範囲が適当である。

【0028】本発明の塗布液は、所定の有機溶剤中に、(A)成分、あるいは(A)成分と(B)成分との混合物、特に高度の塗膜性が要求される場合には、(C)成分を、全固形成分濃度が5~50重量%の範囲になるように溶解し、十分に分散させたものがよい。

【0029】このようにして得られた本発明の塗布液は、プラスチック、ガラス、セラミックス、金属ナイトライドや金属カーボネートなどの粉末を焼成して得られた基板、金属、半導体基板などに塗布され、加熱することで均一性に優れた複合金属酸化物被膜を形成することができる。この場合の塗布手段としては浸漬引き上げ法、スプレー法、スピコート法、刷毛塗り法、ロールコート法、印刷法、減圧吹付け法(LSCUD法)のいずれの方法でも用いることができる。また加熱手段としてはホットプレート加熱、熱風加熱、バーナー加熱、赤外線加熱、レーザー加熱、高周波加熱、急速加熱法(RTA法)などを挙げることができる。加熱温度は250℃以上、好ましくは350℃以上で化学的に安定した被膜を形成することができるが、基板の材質などにより制限を受けるので、基板が耐えられる温度内で適宜選択する必要がある。

【0030】

【発明の効果】本発明は、従来調製困難とされたジルコニウム系の複合金属酸化物被膜形成用塗布液を与え、この塗布液は保存安定性に優れ、クラックのない均一な被膜を基板上に形成でき、1回の塗布により、特に(C)成分を含有させたもので、容易に所望の膜厚の被膜を形成するという利点を有するので、基板上に上記した種々の特性をもつセラミックス膜を形成させるのに好適である。

【0031】

【実施例】次に実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

【0032】実施例1

テトラプロポキシジルコニウム327.6g(1.0モル)をエチレングリコールモノメチルエーテル700gに溶解し、酢酸240g(4.0モル)を少量ずつ滴下し反応させる。次いで純水72g(4.0モル)を同様に滴下混合したのち、エチレングリコール248.3g(4.0モル)を加えて溶解させてA液を調製した。

【0033】乳酸360g(1.0モル)をエチレングリコールモノメチルエーテル1250gと混合し、室温で酢酸バリウム255.4g(1.0モル)を1~12時間かけて滴下し溶解させてB液を調製した。上記A液とB液とを混合し、30分かきまぜて均一化し、Zr-Ba系複合酸化物被膜形成用塗布液を得た。このものは透明で、1か月経過後も安定であった。

【0034】次いで、3インチシリコンウエーハ上に、この塗布液をスピナーで、2000rpmの回転数で塗布して得た塗布膜を、空气中、100℃で30分、300℃で30分、650℃で30分焼成して膜厚1040Åのクラックのない均一なBaZrO₃被膜を得た。また、回転数をそれぞれ4000rpm及び6000rpmに変えた以外は同様にして膜厚がそれぞれ800Å及び640Åのクラックのない均一なBaZrO₃被膜を得た。

【0035】実施例2

酢酸鉛3水和物379.3g(1.0モル)を80℃に加熱されたエチレングリコールモノメチルエーテル375gに溶解し、120℃まで昇温し、脱水させたのち、80℃まで降温させた。次いで、テトラプロポキシジルコニウム327.6g(1.0モル)を滴下し、124℃まで昇温し、脱エステル化し、Pb-O-Zr結合を有する前駆溶液を生成させ637.8gまで濃縮したのち、室温まで冷却後、エチレングリコールモノメチルエーテル2100gに溶解し、酢酸240g(4.0モル)を少量ずつ滴下し、1時間かきまぜた。次いで、純水36g(2.0モル)を同様に滴下しかきまぜたのち、プロピレングリコール302.5g(4.0モル)を加え1時間かきまぜてZr-Pb系複合酸化物被膜形成用塗布液を調製した。このものは透明で、1か月経過後も異常は認められず安定であった。

【0036】次いで、3インチシリコンウエーハ上に、この塗布液をスピナーで、4000rpmの回転数で塗布して得た塗布膜を、空气中、100℃、300℃及び650℃でそれぞれ30分焼成して膜厚740Åのクラックのない均一なPbZrO₃被膜を得た。また、回転数を6000rpmに変えた以外は同様にして膜厚が620Åのクラックのない均一な被膜を形成させた。

【0037】実施例3

酢酸鉛3水和物189.7g(0.5モル)を80℃に加熱されたエチレングリコールモノメチルエーテル187.5gに溶解し、120℃まで昇温し、脱水したのち、80℃まで降温させた。次いで、テトラプロポキシジルコニウム327.6g(1.0モル)を滴下し、124℃まで昇温し、脱エステル化し、476.4gまで濃縮し、Pb-O-Zr結合を有する前駆溶液を得た。次いで、エチレングリコールモノメチルエーテル500gを加えてかきまぜ、酢酸240g(4.0モル)を少しづつ滴下し反応させたのち、純水36g(2.0モル)を同様に滴下しかきまぜたのち、プロピレングリコール302.5g(4.0モル)を加え1時間かきまぜてA液を調製した。

【0038】乳酸360g(4.0モル)をエチレングリコールモノメチルエーテル1350gと混合し、室温で酢酸バリウム127.7g(0.5モル)を2時間かけて滴下し溶解させてB液を調製した。上記A液とB液とを混合し、30分かきまぜて均一化し、Zr-Pb-Ba系複合酸化物被膜形成用塗布液を得た。このものは透明で、1か月経過後も異常は認められず安定であった。

【0039】次いで、3インチシリコンウエーハ上に、この塗布液をスピナーで、2000rpmの回転数で塗布して得た塗布膜を、空气中、100℃、400℃及び650℃でそれぞれ30分焼成して膜厚1050Åのクラックのない均一な被膜を形成させた。また、回転数をそれぞれ4000rpm及び6000rpmに変えた以外は同様にして膜厚がそれぞれ800Å及び660Åのクラックのない均一な(Pb_{0.5}Ba_{0.5})ZrO₃被膜を得た。

【0040】実施例4

酢酸鉛3水和物189.7g(0.5モル)を80℃に加熱されたエチレングリコールモノメチルエーテル187.5gに溶解し、120℃まで昇温し、脱水したのち、80℃まで降温させた。次いで、テトラプロポキシジルコニウム170.3g(0.52モル)とテトラブトキシチタニウム163.4g(0.48モル)の混合物を滴下し、124℃まで昇温し、脱エステル化し、625gまで濃縮し、Pb-O-Zr、Pb-O-Ti、Ti-O-Pb-O-Zr等のメタロキサン結合を有する前駆溶液を調製した。次いで、この前駆溶液を室温まで冷却し、n-プロピルアルコール500gを加えてか

きまぜ、酢酸240g(4.0モル)を少しづつ滴下し1時間かきまぜて反応させたのち、純水36g(2.0モル)を滴下し1時間かきまぜたのち、プロピレングリコール456.6gを加え1時間かきまぜてA液を調製した。

【0041】乳酸360g(4.0モル)をn-プロピルアルコール500gと混合し、酢酸バリウム127.7g(0.5モル)を2時間かけて滴下し溶解させてB液を調製した。上記A液とB液とを混合し、30分かきまぜて均一化し、Zr-Pb-Ba-Ti系複合酸化物被膜形成用塗布液を得た。このものは透明で、1か月経過後も異常は認められず、安定であった。

【0042】次いで、3インチシリコンウエーハ上に、この塗布液をスピナーで、2000rpmの回転数で塗布して得た塗布膜を、空气中、150℃、300℃及び700℃でそれぞれ30分焼成処理を行うことにより、膜厚1700Åのクラックのない均一な被膜を形成させた。また、回転数をそれぞれ4000rpm及び6000rpmに変えた以外は同様にして膜厚がそれぞれ1200Å及び1000Åのクラックのない均一な

[(Pb_{0.5}Ba_{0.5})Zr_{0.52}Ti_{0.48}]O₃被膜を得た。

【0043】実施例5

酢酸鉛3水和物75.9g(0.2モル)を80℃に加熱されたエチレングリコールモノメチルエーテル375gに溶解し、120℃まで昇温し、脱水したのち、80℃まで降温させた。次いで、テトラプロポキシジルコニウム327.6g(1.0モル)を滴下し、124℃まで昇温し、脱エステル化し、442.3gまで濃縮し、Pb-O-Zr結合を有する前駆溶液を調製した。次いで、この前駆溶液にエチレングリコールモノメチルエーテル500gを加え、酢酸240g(4.0モル)を少しづつ滴下し1時間かきまぜて反応させ、純水36g(2.0モル)を少しづつ滴下しかきまぜたのち、プロピレングリコール302.5g(4.0モル)を加え1時間かきまぜてA液を調製した。

【0044】エチレングリコールモノメチルエーテルにヒドロキシエチルメタクリレートモノマー20重量%を溶解し、重合開始剤のアゾビスイソブチロニトリル3重量%を加え、50℃で4時間重合させたのち、100℃まで昇温し失活させてポリヒドロキシエチルメタクリレートを20重量%含有する樹脂溶液を調製した。この樹脂溶液860gを、乳酸360g(4.0モル)とエチレングリコールモノメチルエーテル500gの混合物に加えて均一にかきまぜたのち、酢酸バリウム204g(0.8モル)を2時間かけて滴下し溶解させてB液を調製した。上記A液とB液とを混合し、30分かきまぜて均一化し、Zr-Pb-Ba系複合酸化物厚膜形成用塗布液を得た。このものは透明で、1か月経過後も異常は認められず、安定であった。

【0045】次いで、3インチシリコンウエーハ上に、この塗布液をスピナーで、2000rpmの回転数で塗布して得た塗布膜を、空气中、300℃及び650℃でそれぞれ30分焼成処理を行うことにより、膜厚3500Åのクラックのない均一な被膜を形成させた。また、回転数をそれぞれ4000rpm及び6000rpmに変えた以外は同様にして膜厚がそれぞれ2500Å及び2200Åのクラックのない均一な(Pb_{0.2}Ba_{0.8})ZrO₃被膜を得た。

【0046】実施例6

テトラプロポキシジルコニウム372.6g(1.0モル)とアセト酢酸メチルエステル116g(1.0モル)とを混合し、80℃で30分間かきまぜながら反応させることでテトラプロポキシジルコニウムの錯体化合物を生成したのち、エチレングリコールモノメチルエーテル700gを加え、さらに酢酸120g(2.0モ

ル)を少しづつ滴下し反応させた。次いで、純水72g(4.0モル)を同様に滴下し混合したのち、エチレングリコール248.3g(4.0モル)を加えて溶解させてA液を調製した。乳酸360g(1.0モル)をエチレングリコールモノメチルエーテル1250gと混合し、室温で酢酸バリウム255.4g(1.0モル)を1~12時間かけて滴下し溶解させてB液を調製した。上記A液とB液とを混合し、30分間かきまぜて均一化し、Zr-Ba系複合酸化物被膜形成用塗布液を得た。この塗布液は透明で、1カ月過ぎても異常は起こらず安定であった。次いで、3インチシリコンウエーハ上に、塗布液をスピナーで2000rpmの回転数で塗布して得た塗布膜を、空气中100℃で30分、30℃で30分、650℃で30分焼成して膜厚1100Åのクラックのない均一なBaZrO₃被膜を得た。